

NATIONAL BOARD OF PATENTS
AND REGISTRATION

PATENTTI- JA REKISTERÖINTILAITOS

Patentti- ja innovaatiolinja PATENTS AND INNOVATION

SEARCH REPORT
TUTKIMUSRAPORTTI

PATENTTIHAKEMUS NRO 20020624 <i>PATENT APPLICATION NO.</i>	LUOKITUS <i>CLASSIFICATION</i> B01J 21/06, C01G 23/053
---	---

TUTKITTU AINEISTO	<i>MATERIAL SEARCHED</i>
Patenttijulkaisukokoelma (FI), tutkitut luokat B01J, C01G	<i>COLLECTION OF PATENT PUBLICATIONS (FI), CLASSES SEARCHED</i>
Tiedonhaut ja muu aineisto EPO Documentation, EPO; World Patents Index, Derwent	<i>INFORMATION RETRIEVALS AND OTHER MATERIAL</i>

VIITEJULKAISUT		<i>CITED REFERENCES</i>
Kategoria*) <i>CATEGORY</i>	Julkaisun tunnistetiedot <i>IDENTIFICATION DATA OF THE PUBLICATION</i>	Koskee vaatimuksia <i>RELEVANT TO CLAIMS</i>
A	JP 2002-029750 A (C01G 23/08)	
<p>*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este</p>		
Päiväys 25.11.2002	Tutkija <i>EXAMINER</i> Pertti Helke	

PATENTTIHAKEMUS NRO 20020624	LUOKITUS B01J 21/06, C01G 23/053
--	---

TUTKITTU AINEISTO
Patenttijulkaisukokoelma (FI), tutkitut luokat B01J, C01G
Tiedonhaut ja muu aineisto EPO Documentation, EPO; World Patents Index, Derwent

VIITEJULKAISUT		
Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
A	JP 2002-029750 A (C01G 23/08)	
*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este		
Päiväys 25.11.2002	Tutkija Pertti Helke	

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-29750

(P2002-29750A)

(43) 公開日 平成14年1月29日 (2002.1.29)

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

テ-マ-ト (参考)

C 0 1 G 23/08

C 0 1 G 23/08

4 C 0 8 0

A 6 1 L 9/00

A 6 1 L 9/00

C 4 G 0 4 7

B 0 1 J 35/02

B 0 1 J 35/02

J 4 G 0 6 9

C 0 1 G 23/00

C 0 1 G 23/00

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願2000-211003(P2000-211003)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(22) 出願日

平成12年7月12日 (2000.7.12)

(72) 発明者 酒谷 能彰

愛媛県新居浜市惣岡町5番1号 住友化学

工業株式会社内

(72) 発明者 小池 宏信

愛媛県新居浜市惣岡町5番1号 住友化学

工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オキシ硫酸チタンおよびそれを用いる酸化チタンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 可視光線を照射することによって高い光触媒活性を示す酸化チタンの製造方法およびその製造原料としての無機チタン化合物を提供する。

【解決手段】 固体であり、かつ結晶構造が非晶質であるオキシ硫酸チタンと窒素含有塩基とを反応させ、得られた生成物を焼成する。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体であり、かつ結晶構造が非晶質であることを特徴とするオキシ硫酸チタン。

【請求項2】 請求項1記載のオキシ硫酸チタンと窒素含有化合物とを反応させ、得られた生成物を焼成することを特徴とする酸化チタンの製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オキシ硫酸チタンおよびそれを用いる酸化チタンの製造方法に関するものであり、詳細には、可視光線の照射によって高い触媒活性を示す酸化チタンの製造原料として有用なオキシ硫酸チタンおよびそれを用いる酸化チタンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】酸化チタンが示す光触媒作用によって、大気中の悪臭物質や水中の有機溶剤、界面活性剤を分解除去することが検討されている。最近では、汎用性、利便性から光源に可視光線を使った分解除去方法が注目され、可視光線を照射したときに高い触媒活性を示す酸化チタンの開発が期待されている。

【0003】酸化チタンの製造方法として、例えば、チタン塩化物、オキシ硫酸チタンのような無機チタン化合物をアルカリで中和し、得られる水酸化チタンを焼成する方法が知られている。

【0004】しかし、市販の四塩化チタンをそのままアルカリで中和する方法では、可視光線の照射によって触媒活性を示す酸化チタンを得ることは困難であった。一方、市販のオキシ硫酸チタンをアルカリで中和し、焼成して得られる酸化チタンも、可視光線を照射したときの触媒活性はあまり高くならなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、可視光線を照射することによって高い光触媒活性を示す酸化チタンの製造方法およびその製造原料としての無機チタン化合物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、酸化チタンの製造原料である無機チタン化合物の内、オキシ硫酸チタンについて検討を行った結果、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明は、固体であり、結晶構造が非晶質であることを特徴とするオキシ硫酸チタンを提供するものである。

【0008】また、本発明は、前記のオキシ硫酸チタンと窒素含有化合物とを反応させ、得られた生成物を焼成することを特徴とする酸化チタンの製造方法を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

オキシ硫酸チタンは、酸化硫酸チタン(IV)、塩基性硫酸チタンまたは硫酸チタニルと呼ばれることもあり、 TiOSO_4 なる組成式を有し、その化学組成自体は公知である。また、固体のものが市販されているが、それは、Cu管球を用いたX線回折により、ブラッグ角 25° に鋭いピークを示し、結晶性のものである。これに対し、本発明で特定するオキシ硫酸チタンは、X線回折によりピークを示さない非晶質のものである。また、本発明のオキシ硫酸チタンは、結合水または付着水を有するものであってもよく、組成式として、通常、下式(I)

$\text{TiOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (I)

【式(I)中、nは0~8を表す。】で示すことができ、好ましくは、式(I)中のnは6以下である。

【0010】本発明のオキシ硫酸チタンは、例えば、市販のオキシ硫酸チタンを水に溶解した後、 95°C 以下のエバポレーターにて水を除去して TiOSO_4 換算で50重量%以上となるまで濃縮する方法で調製することができる。濃縮時の温度が高くなるほど非晶質のものが小さくなり、 100°C 以上ではオキシ硫酸チタンの熱加水分解が進行し、アナターゼ型の結晶構造を有する含水酸化チタンが生成するため、非晶質のものを得ることが困難となる。濃縮時の温度は 80°C 以下が好ましく、また、温度があまり低くなると濃縮に要する時間が長くなるので 60°C 以上が適当である。

【0011】本発明のオキシ硫酸チタンは、可視光線を照射することによって高い光触媒活性を示す酸化チタンの製造原料として有用である。この酸化チタンは、例えば、上で示した固体であって特定の結晶構造を有するオキシ硫酸チタンに窒素含有化合物を添加し反応させ、生成した水酸化チタンを焼成する方法によって製造することができる。この窒素含有化合物の典型的なものは、アンモニアである。また、窒素含有化合物の他のものとしては、例えば、尿素、グアニル尿素のような尿素化合物、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,3-プロパンジアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、グリコシルアミン、モノエタノールアミン、フェニレンジアミン、ヒドロキシルアミン、トリエタノールアミンのようなアミン化合物、ホルムアミドのようなアミド化合物、アセトアミジン、グリコシアミジンのようなアミジン化合物、グアニジン化合物、セミカルバジドのようなヒドラジド化合物、ヒドラジン、フェニルヒドラジンのようなヒドラジン化合物、アジ化ナトリウム、ピロール、セミカルバゾン、ビベリジン、ピロリジン、ビリジン、アジリジン、ピリミジン、プリン、ウラシル、アデニン、シトシン、グアニン、アニリン、カルバミン酸アンモニウム、カルバミン酸エチル、インドール、オキサゾール、ニコチン酸、ニコチン

酸アミド、ピコリン酸、メラミン等が挙げられる。

【0012】オキシ硫酸チタンと窒素含有化合物との反応は、水性媒体中、通常、60℃以下の温度で行われる。この際の反応温度は低いほど好ましく、例えば40℃以下、さらには20℃以下であり、-5℃以下が一層好ましい。また、得られる水酸化チタンの焼成は、300℃以上、さらには350℃以上で行うことが好ましく、600℃以下、さらには500℃以下で行うことが適当である。

【0013】本発明の酸化チタンの製造方法では、通常、粒子状酸化チタンが得られる。この酸化チタンはそのまま光触媒体として用いることができる。また、得られた粒子状酸化チタンを成形して成形体としたり、支持体に塗布または被覆して用いることもできる。支持体に塗布するときには、粒子状酸化チタンを水、アルコール類、ケトン類のような溶媒中に分散させたコーティング液として用いることが好ましい。

【0014】酸化チタンを光触媒体として使用するときの具体例としては、可視光線を透過するガラス容器内に酸化チタンと被処理液または被処理気体等を入れ、光源を用いて酸化チタンに波長が430nm以上である可視光線を照射する方法などが挙げられる。照射時間は、光源の光線の強度、および被処理液等の中の被処理物質の種類や量により適宜選択すればよい。用いる光源は、太陽光線、蛍光灯、ハロゲンランプ、ブラックライト、キセノンランプ、水銀灯などが適用できる。

【0015】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

実施例1

1Lフラスコに水40gを入れた後、攪拌下、図1に表すX線回折スペクトルで示される結晶構造を有するオキシ硫酸チタン（添川理化学製）60gを添加し溶解した。この溶液を70℃のエバポレーターにより水を除去して濃縮した。得られた濃縮物は、乾燥状態の固体であって、 $TiOSO_4 \cdot 4.5H_2O$ なる組成式を有し、 $TiOSO_4$ 含有量が66重量%であった。濃縮物のX線回折スペクトルを測定したところ、図2に示すように鋭いピークは観察されず、非晶質であることが確認された。なお、X線回折スペクトルは、X線回折装置（商品名：RAD-11A、理学電機工業製）を用いて、X線管球Cu、管電圧40kV、管電流35mA、発散スリット1度、散乱スリット1度、受光スリット0.30mm、サンプリング幅0.020度、走査速度2.00度/分の条件で測定した。

【0016】25%アンモニア水（試薬特級、和光純薬工業製）275gをフラスコに入れ、フラスコを-30℃の冷媒で冷却し、アンモニア水を400rpmで攪拌しながら、そこに上で得られた濃縮物を93分で添加

し、引き続き4時間攪拌を続けた。その後、攪拌を停止して固形物を沈殿させた。この沈殿物を濾過、乾燥、洗浄し、400℃の空气中で1時間焼成して粒子状酸化チタンを得た。

【0017】密閉式のガラス製反応容器（直径8cm、高さ10cm、容量約0.5L）内に、直径5cmのガラス製シャーレを設置し、そのシャーレ上に、上で得られた粒子状酸化チタン0.3gを置いた。反応容器内を酸素と窒素との体積比が1:4である混合ガスで満たし、アセトアルデヒドを13.4μmol封入し、反応容器の外から可視光線を照射した。可視光線の照射には、500Wキセノンランプ（商品名：オプティカルモジュリティックスSX-U1500XQ、ランプUXL-500SX、ウシオ電機製）に、波長約430nm以下の紫外線をカットするフィルター（商品名：Y-45、東芝硝子製）と波長約830nm以上の赤外線をカットするフィルター（商品名：スーパーコールドフィルター、ウシオ電機製）とを装着したものを用いた。可視光線の照射によりアセトアルデヒドが分解すると、二酸化炭素が発生するので二酸化炭素の濃度を光音響マルチガスモニタ（1312型、INNOVA製）で経時的に測定し、濃度変化より算出した二酸化炭素の生成速度により、酸化チタンのアセトアルデヒドに対する光触媒作用を評価した。この例における二酸化炭素の生成速度は酸化チタン1gあたり156.66μmol/hであった。

【0018】比較例1

1Lフラスコに水360gを入れた後、攪拌下、実施例1で用いたと同じオキシ硫酸チタン（添川理化学製）90gを添加し溶解した。次いで、フラスコを氷水で冷却し、400rpmで攪拌しながら、25%アンモニア水5.1gを約11分で滴下し、そのまま2時間攪拌を続けた。その後、攪拌を停止して固形物を沈殿させた。この沈殿物を濾過、乾燥し、400℃の空气中で1時間焼成して粒子状酸化チタンを得た。得られた粒子状酸化チタンにつき、実施例1と同様にしてアセトアルデヒドに対する光分解作用を評価した。二酸化炭素の生成速度は酸化チタン1gあたり0.66μmol/hであった。

【0019】実施例2

縦26mm、横48mmのガラス基板上に、実施例1で得られた粒子状酸化チタンをエタノール中に分散させて調製した分散液を塗布、乾燥して、酸化チタン膜を有するガラス基板Aを作製した。塗布前と塗布・乾燥後のガラス基板の重量測定の結果より、ガラス基板A上の酸化チタン膜の重量は0.0399gであった。

【0020】密閉式のガラス製反応容器（直径8cm、高さ10cm、容量約0.5L）内にガラス基板Aを設置した。反応容器内を酸素と窒素との体積比が1:4である混合ガスで満たし、アセトアルデヒドを13.4μmol封入し、反応容器の外から27W蛍光灯（商品

名：ユーラインフラットT-FM4L27BXのD（東芝ライテック製）により可視光線を照射した。反応容器内の二酸化炭素濃度を光音響マルチガスモニタ（1312型、INNOVA製）で経時的に測定し、濃度変化より算出した二酸化炭素の生成速度によって、ガラス基板Aのアセトアルデヒドに対する光触媒作用を評価した。このときの二酸化炭素の生成速度は $1.06 \mu\text{mol/h}$ であり、酸化チタン1gあたりの二酸化炭素の生成速度は 26.57mol/h であった。

【0021】比較例2

縦26mm、横48mmのガラス基板上に市販の酸化チタン（商品名：P-25、デグサ社製）をエタノール中に分散させて調製した分散液を塗布、乾燥して、酸化チタン膜を有するガラス基板Bを作製した。塗布前と塗布・乾燥後のガラス基板の重量測定の結果より、ガラス基板B上の酸化チタン膜の重量は 0.0853g であった。

【0022】実施例2において、ガラス基板Aに代えて、ガラス基板Bを設置した以外は同様にして、ガラス基板Bのアセトアルデヒドに対する光分解作用を評価した。このときの二酸化炭素の生成速度は $0.30 \mu\text{mol/h}$ であり、酸化チタン1gあたりの二酸化炭素の生成速度は 3.52mol/h であった。

【0023】実施例3

縦28mm、横48mmのガラス基板上に実施例1で得られた粒子状酸化チタンをエタノール中に分散させて調製した分散液を塗布、乾燥して、酸化チタン膜を有するガラス基板Cを作製した。塗布前と塗布・乾燥後のガラス基板の重量測定の結果より、ガラス基板C上の酸化チタン膜の重量は 0.0689g であった。

【0024】密閉式のガラス製反応容器（直径8cm、高さ10cm、容量約0.5L）内にガラス基板Cを設置した。反応容器内を酸素と窒素との体積比が1：4で

ある混合ガスで満たし、アセトアルデヒドを $40.2 \mu\text{mol}$ に封入し、西暦2000年5月31日11時から15時までの雨天の屋外に放置した。反応容器内の二酸化炭素濃度をガスクロマトグラフィー（商品名：GC-9A、島津製作所製）を用いて測定し、濃度測定より算出した二酸化炭素の生成量によって、ガラス基板Cのアセトアルデヒドに対する光触媒作用を評価した。このときの二酸化炭素の生成量は $11.3 \mu\text{mol}$ であった。

【0025】比較例3

10 縦28mm、横48mmのガラス基板上に、市販の酸化チタン（商品名：P-25、デグサ社製）をエタノール中に分散させて調製した分散液を塗布、乾燥して、酸化チタン膜を有するガラス基板Dを作製した。塗布前と塗布・乾燥後のガラス基板の重量測定の結果より、ガラス基板D上の酸化チタン膜の重量は 0.0795g であった。

【0026】実施例3において、ガラス基板Cに代えて、ガラス基板Dを設置した以外は同様にして、ガラス基板Dのアセトアルデヒドに対する光分解作用を評価した。このときの二酸化炭素の生成量は $9.9 \mu\text{mol}$ であった。

【0027】

【発明の効果】本発明によるオキシ硫酸チタンは、可視光線を照射することによって高い光触媒活性を示す酸化チタンの製造原料として有用である。本発明の酸化チタンの製造方法によれば、可視光線を照射することによって高い触媒活性を示す光触媒用途に適した酸化チタンを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

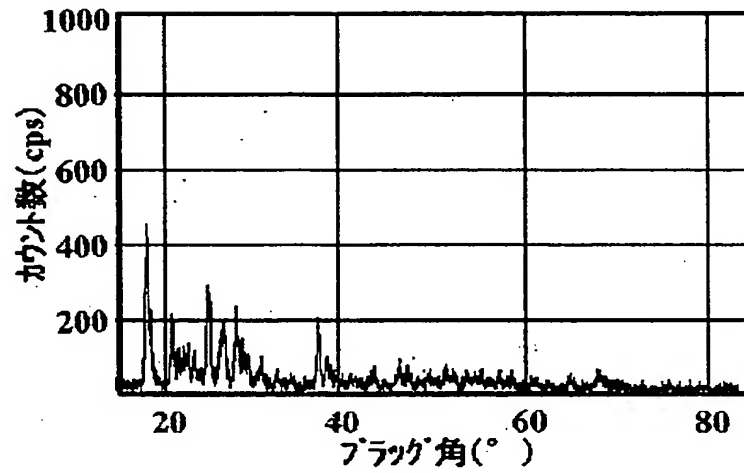
30 【図1】 市販のオキシ硫酸チタンのX線回折スペクトル。

【図2】 本発明のオキシ硫酸チタンのX線回折スペクトル。

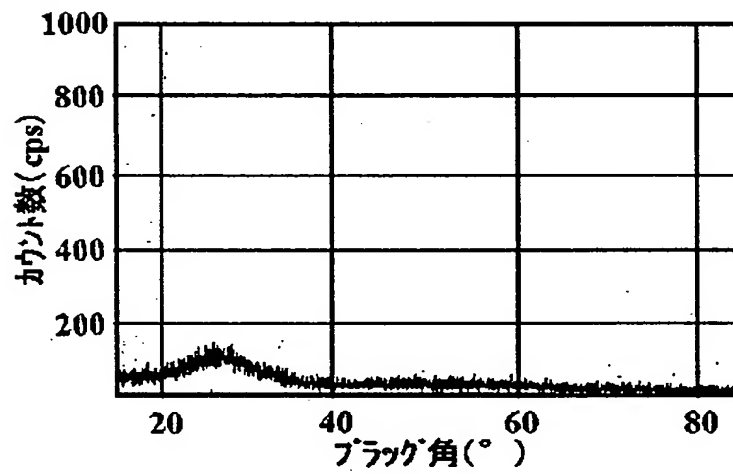
(5)

特開2002-29750

【図1】



【図2】



フロントページの続き
フロントページの続き

Fターム(参考) 4C080 AA07 BB02 BB04 CC02 HH05
JJ04 KK08 LL02 MM02 QQ03
4G047 CA02 CA04 CB04 CB05 CC03
CD03 CD07
4G069 AA08 AA15 BA04A BA04B
BA48A CA10 CA17 DA05
EA07Y FA08 FB30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.